

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 853 470 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**04.12.2002 Bulletin 2002/49**

(51) Int Cl.7: **A61K 7/06, A61K 7/48**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR96/01439**

(21) Numéro de dépôt: **96931857.5**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 97/012588 (10.04.1997 Gazette 1997/16)**

(22) Date de dépôt: **16.09.1996**

(54) **COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE SILICONE GREFFE  
ET AU MOINS UNE ASSOCIATION D'UN POLYMERE ANIONIQUE ET D'UN POLYMERE  
CATIONIQUE**

KOSMETISCHE ZUSAMMENSETZUNG, DIE MINDESTENS EIN GEPROPFTES  
SILICONPOLYMER UND MINDESTENS EINE KOMBINATION EINES ANIONISCHEN UND EINES  
KATIONISCHEN POLYMERS ENTHÄLT

COSMETIC COMPOSITION INCLUDING AT LEAST ONE SILICONE-GRAFTED POLYMER AND AT  
LEAST ONE COMBINATION OF AN ANIONIC POLYMER AND A CATIONIC POLYMER

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

• **CAUWET-MARTIN, Danièle**  
**F-75011 Paris (FR)**  
• **DUPUIS, Christine**  
**F-75018 Paris (FR)**

(30) Priorité: **29.09.1995 FR 9511486**

(43) Date de publication de la demande:  
**22.07.1998 Bulletin 1998/30**

(74) Mandataire: **Le Blainvaux Bellegarde, Françoise**  
**L'OREAL-DPI**  
**6 rue Bertrand Sincholle**  
**92585 Clichy Cedex (FR)**

(73) Titulaire: **L'OREAL**  
**75008 Paris (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 412 710 EP-A- 0 524 612**  
**EP-A- 0 636 361 WO-A-91/15186**  
**WO-A-95/00108 WO-A-95/05800**  
**FR-A- 2 709 954 US-A- 4 724 851**

(72) Inventeurs:  
• **DUBIEF, Claude**  
**F-78150 Le Chesnay (FR)**

**EP 0 853 470 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

[0001] La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique comprenant au moins un polymère siliconé greffé et au moins une association d'un polymère anionique et d'un polymère cationique.

[0002] On connaît dans l'état de la technique des polymères siliconés greffés tels que ceux décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582152 et WO 93/23009. Ces polymères sont proposés en particulier dans les produits capillaires pour leurs propriétés coiffantes. Cependant, lorsque l'on utilise ces polymères, le pouvoir fixant de la composition et le toucher des cheveux ne sont pas satisfaisants.

[0003] Par pouvoir fixant de la composition on désignera l'aptitude de cette dernière à donner aux cheveux une cohésion telle que la mise en forme initiale de la coiffure est conservée.

[0004] On cherche à obtenir des compositions cosmétiques qui soient capables d'apporter aux cheveux des propriétés de coiffage, de volume, de mise en forme et de tenue tout en ayant de bonnes propriétés cosmétiques telles que la douceur, le toucher ou le démêlage.

[0005] La demanderesse a découvert de façon surprenante qu'en associant au moins un polymère siliconé greffé avec au moins une association d'un polymère anionique et d'un polymère cationique, les propriétés cosmétiques telles que la douceur et le toucher des cheveux étaient sensiblement supérieures à celles obtenues avec le polymère siliconé greffé utilisé seul ou avec l'association d'un polymère anionique et d'un polymère cationique.

[0006] La composition selon l'invention est donc essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale et au moins une association d'au moins un polymère anionique et d'au moins un polymère cationique.

[0007] Les polymères siliconés greffés selon l'invention sont choisis préférentiellement parmi les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et leurs mélanges.

[0008] Dans ce qui suit, on entend désigner par silicone ou polysiloxane, en conformité avec l'acception générale, tous les polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ ), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyles notamment en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyles, les radicaux aryles et en particulier phényle, et les radicaux alcényles et en particulier vinyle; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyles ou hydroxyalkyles, les groupements aminés substitués ou non, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyles, les radicaux hydroxyalkylamino ou aminoalkyles, des groupements ammonium quaternaires, des groupements amphotères ou bétaïniques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thio-glycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").

[0009] Dans ce qui suit, on entend désigner par «macromère polysiloxane», en conformité avec l'acception générale, tout monomère contenant dans sa structure une chaîne polymère du type polysiloxane.

[0010] Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane conformes à la présente invention sont constitués d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromère polysiloxane.

[0011] Les monomères organiques non-siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé peuvent être choisis parmi des monomères à insaturation éthylénique polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables par polycondensation tels que ceux formant des polyamides, des polyesters, des polyuréthanes, des monomères à ouverture de cycle tels que ceux du type oxazoline ou caprolactone.

[0012] Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane conformes à la présente invention peuvent être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) un macromère polysiloxane de départ correctement fonctionnalisé sur la chaîne polysiloxanique et (ii) un ou plusieurs composés organiques non-siliconés, eux-mêmes correctement fonctionnalisés par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction radicalaire entre un groupement vinylique porté sur une des extrémités de la silicone avec une double liaison d'un monomère à insaturation éthylénique de la chaîne

principale.

[0013] Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, conformes à l'invention, sont choisis plus préférentiellement parmi ceux décrits dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578. Il s'agit de copolymères obtenus par polymérisation radicalaire à partir de monomères à insaturation éthylénique et de macromères siliconés ayant un groupe vinylique terminal ou bien des copolymères obtenus par réaction d'une polyoléfine comprenant des groupes fonctionnalisés et d'un macromère polysiloxane ayant une fonction terminale réactive avec lesdits groupes fonctionnalisés.

[0014] Une famille particulière de polymères siliconés convenant pour la réalisation de la présente invention est constituée par les copolymères greffés siliconés comprenant :

a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (A) lipophile de faible polarité lipophile à insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire ;

b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le ou les monomères du type (A) ;

c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule générale :



où :

X désigne un groupe vinylique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;

Y désigne un groupe de liaison divalent ;

R désigne un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un aryle C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ;

Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;

n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

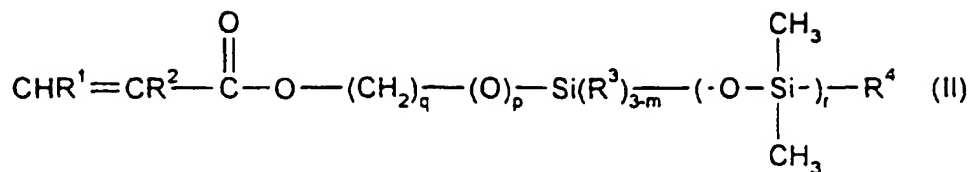
[0015] Ces polymères sont décrits ainsi que leurs procédés de préparation dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre de préférence allant de 10.000 à 2.000.000 et de préférence une température de transition vitreuse T<sub>g</sub> ou une température de fusion cristalline T<sub>m</sub> d'au moins -20°C.

[0016] On peut citer comme exemples de monomères lipophiles (A), les esters d'acide acrylique ou méthacrylique d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ; le styrène ; les macromères polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertio-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; le cyclohexadiène ; l'éthylène ; le propylène ; le vinyltoluène ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydroperfluoroalcanols ou de leurs homologues ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de oméga-hydroxyfluoroalcanols ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfoamido-alcools ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroéthers d'alcools ; ou leurs mélanges.

[0017] Les monomères (A) préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-méthyl perfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate ; le 2-(N-butylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate et leurs mélanges.

[0018] On peut citer comme exemples de monomères polaires (B), l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique, l'anhydride maléique et leurs demi-esters, les (méth)acrylates hydroxyalkylés, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers de vinyle, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques hétérocycliques, le styrène sulfonate, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinyl caprolactam ou leurs mélanges. Les monomères (B) préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.

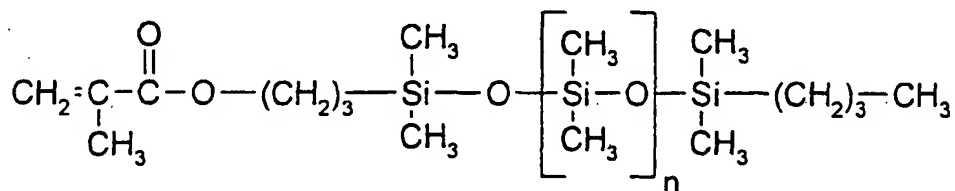
[0019] Les macromères polysiloxane (C) de formule (I) préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule générale suivante (II) :



dans laquelle :

- R<sup>1</sup> est hydrogène ou -COOH (de préférence hydrogène) ;  
 R<sup>2</sup> est hydrogène, méthyle ou -CH<sub>2</sub>COOH (de préférence méthyle) ;  
 R<sup>3</sup> est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou hydroxyle (de préférence méthyle) ;  
 R<sup>4</sup> est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou hydroxyle (de préférence méthyle) ;  
 q est un entier de 2 à 6 (de préférence 3) ;  
 p est 0 ou 1 ;  
 r est un nombre entier de 5 à 700 ;  
 m est un entier allant de 1 à 3 (de préférence 1).

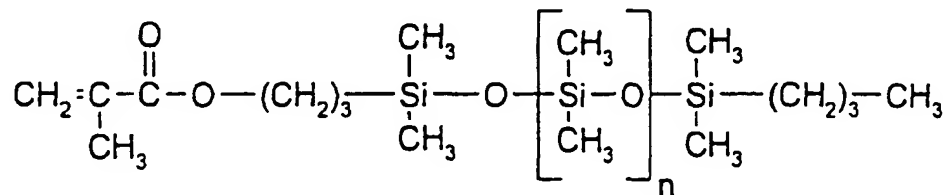
[0020] On utilise plus particulièrement les macromères polysiloxanes de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700.

[0021] Un mode particulier de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

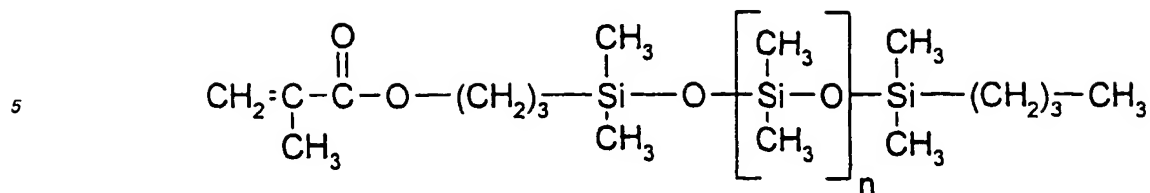
- a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;  
 b) 20% en poids d'acide acrylique ;  
 c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

[0022] Un autre mode particulier de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 80% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;  
 b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

**[0023]** Une autre famille particulière de polymères siliconés greffés à squelette organique non siliconé convenant pour la réalisation de la présente invention est constituée par les copolymères greffés siliconés susceptible d'être obtenus par extrusion réactive d'un macromère polysiloxane ayant une fonction réactive terminale sur un polymère du type polyoléfine comportant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane pour former une liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine.

**[0024]** Ces polymères sont décrits ainsi que leur procédé de préparation dans la demande de brevet WO 95/00578.

**[0025]** Les polyoléfines réactives sont choisies de préférence parmi les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène tels que propylène, styrène, alkylstyrène, butylène, butadiène, les (méth)acrylates, les esters de vinyle ou équivalents, comportant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane. Ils sont choisis plus particulièrement parmi les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et de monomères choisis parmi ceux comportant une fonction carboxylique tels que l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction anhydride d'acide tels que l'anhydride de l'acide maléique ; ceux comportant une fonction chlorure d'acide tels que le chlorure de l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction ester tels que les esters de l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction isocyanate.

**[0026]** Les macromères siliconés sont choisis de préférence parmi les polysiloxanes comportant un groupe fonctionnalisé, en bout de la chaîne polysiloxanique ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisi dans le groupe constitué par les alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires. et plus particulièrement parmi ceux répondant à la formule générale :



dans laquelle T est choisi dans le groupe constitué par  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}'$ , une fonction époxy, OH, SH ;  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  et  $\text{R}'$ , indépendamment, désignent un alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ , phényle, benzyle, ou alkylphényle en  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ , hydrogène ; s est un nombre de 2 à 100 ; t est un nombre de 0 à 1000 et y est un nombre de 1 à 3. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre de préférence allant de 5.000 à 300.000, plus préférentiellement de 8.000 à 200.000 et plus particulièrement de 9000 à 40.000.

**[0027]** Selon la présente invention, le ou les polymères siliconés greffés, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés comprennent une chaîne principale de silicone (ou polysiloxane  $(\text{Si-O})_n$ ) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

**[0028]** Les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés selon l'invention peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non-siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosilylation entre des groupements  $\text{Si-H}$  et des groupements vinyliques  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , ou encore la réaction entre des groupements thio-fonctionnels -SH avec ces mêmes groupements vinyliques.

**[0029]** Des exemples de polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés convenant à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A- 0 582 152, WO 93/23009 et WO 95/03776 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

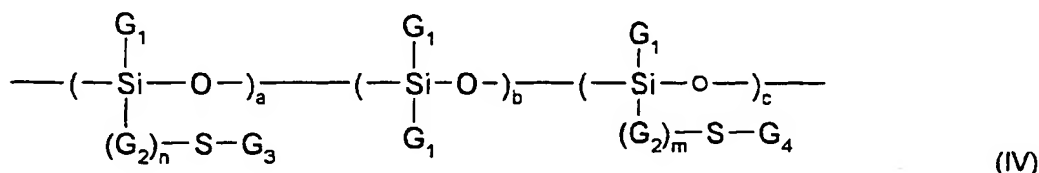
**[0030]** Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente invention, le polymère siliconé, à sque-

lette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, mis en oeuvre comprend le résultat de la copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part une silicone présentant dans sa chaîne au moins un, et de préférence plusieurs, groupements fonctionnels capables de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés en formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

**[0031]** Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement partiellement ou totalement neutralisés sous la forme d'un sel, ce ou ces acides carboxyliques insaturés pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont notamment les sels d'alcalins, d'alcaline-terreux et d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé final, le groupement organique à caractère anionique qui comprend le résultat de l'(homo) polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé avec une base (soude, ammoniacque,...) pour l'amener sous la forme d'un sel.

**[0032]** Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les esters d'acide acrylique et d'alcanols et/ou les esters d'acide méthacrylique et d'alcanols. Les alcanols sont de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> et plus particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>. Les monomères préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isonyle, le 2-éthylhexyl (méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle ou leurs mélanges.

**[0033]** Une famille de polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (IV) suivant :



dans lequel les radicaux G<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou encore un radical phényle ; les radicaux G<sub>2</sub> identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ; G<sub>3</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G<sub>4</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

**[0034]** De préférence, le motif de formule (IV) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- les radicaux G<sub>1</sub> désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux G<sub>2</sub> représentent un radical divalent en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, de préférence un radical propylène ;
- G<sub>3</sub> représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- G<sub>4</sub> représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

**[0035]** Des exemples de polymères siliconés répondant à la formule (IV) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate de méthyle.

**[0036]** D'autres exemples de polymères siliconés répondant à la formule (IV) sont des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

**[0037]** De préférence, la masse moléculaire en nombre des polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé

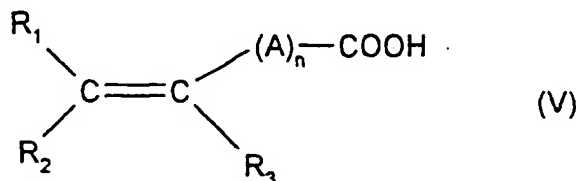
par des monomères organiques non-siliconés de l'invention varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

[0038] Les polymères siliconés greffés conformes à l'invention sont utilisés de préférence en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.

[0039] Selon l'invention, on peut utiliser tout polymère anionique connu en soi. Bien entendu, on peut utiliser un ou plusieurs polymères anioniques.

[0040] Ainsi, les polymères anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire compris entre environ 500 et 5.000.000.

[0041] Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle.

Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, méthyle et éthyle.

[0042] Les polymères anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD par la société BASF. Les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> par exemple de lauryle tel que celui vendu par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE LM. On peut également citer le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF.

C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allyliques ou méthallyliques, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α- ou β-cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la société NATIONAL STARCH.

D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques,

des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; ces polymères peuvent être estérifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ AN ou ES par la société ISP.

Des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acrylique ou méthacrylique ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées. Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse.

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

**[0043]** Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène sulfonique, naphthalène sulfonique ou acrylamido alkylsulfonique.

**[0044]** Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant un poids moléculaire compris entre environ 1.000 et 100.000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.
- les sels de l'acide polystyrène sulfonique les sels de sodium ayant un poids moléculaire d'environ 500.000 et d'environ 100.000 vendus respectivement sous les dénominations Flexan 500 et Flexan 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2.198.719.
- les sels d'acides polyacrylamide sulfoniques ceux mentionnés dans le brevet US 4.128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par Henkel.

**[0045]** Selon l'invention, les polymères anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP et le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique vendu sous la dénomination LUVISET CA 66 par la société BASF et le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX A par la société BASF.

**[0046]** Les polymères anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique, le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP.

**[0047]** Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères anioniques sous forme de latex ou de pseudolatex, c'est à dire sous forme d'une dispersion de particules de polymères insolubles.

**[0048]** Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

**[0049]** De manière encore plus générale, au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

**[0050]** Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des grou-



pements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

[0051] Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

[0052] Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les protéines (ou hydrolysats de protéines) quaternisées et les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

[0053] Les protéines ou hydrolysats de protéines quaternisés sont en particulier des polypeptides modifiés chimiquement portant en bout de chaîne, ou greffés sur celle-ci, des groupements ammonium quaternaire. Leur masse moléculaire peut varier par exemple de 1 500 à 10 000, et en particulier de 2 000 à 5 000 environ. Parmi ces composés, on peut citer notamment :

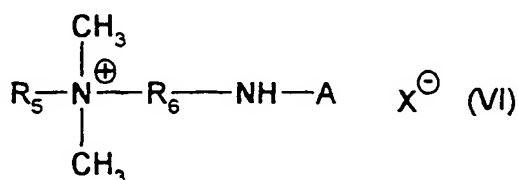
- les hydrolysats de collagène portant des groupements triéthylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "Quat-Pro E" par la Société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Triéthonium Hydrolyzed Collagen Ehosulfate" ;
- les hydrolysats de collagène portant des groupements chlorure de triméthylammonium et de triméthylstéarylammonium, vendus sous la dénomination de "Quat-Pro S" par la Société Maybrook et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Steartrimonium Hydrolyzed Collagen" ;
- les hydrolysats de protéines portant sur la chaîne polypeptidique des groupements ammonium quaternaire comportant au moins un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

[0054] Parmi ces hydrolysats de protéines, on peut citer entre autres :

- le "Croquat L" dont les groupements ammonium quaternaires comportent un groupement alkyle en  $C_{12}$  ;
- le "Croquat M" dont les groupements ammonium quaternaires comportent des groupements alkyle en  $C_{10}$ - $C_{18}$  ;
- le "Croquat S" dont les groupements ammonium quaternaires comportent un groupement alkyle en  $C_{18}$  ;
- le "Crotein Q" dont les groupements ammonium quaternaires comportent au moins un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

[0055] Ces différents produits sont vendus par la Société CRODA.

[0056] D'autre protéines ou hydrolysats quaternisés sont par exemple ceux répondant à la formule :

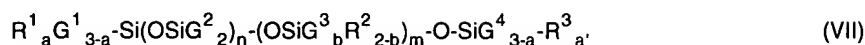


dans laquelle  $\text{X}^-$  est un anion d'un acide organique ou minéral, A désigne un reste de protéine dérivé d'hydrolysats de protéine de collagène,  $\text{R}_5$  désigne un groupement lipophile comportant jusqu'à 30 atomes de carbone,  $\text{R}_6$  représente un groupement alkylène ayant 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer par exemple les produits vendus par la Société Inolex, sous la dénomination "Lexein QX 3000", appelé dans le dictionnaire CTFA "Cocotrimonium Collagen Hydrolysate".

[0057] On peut encore citer les protéines végétales quaternisées telles que les protéines de blé, de maïs ou de soja : comme protéines de blé quaternisées, on peut citer celles commercialisées par la Société CRODA sous les dénominations "Hydrotritricum WQ ou QM", appelées dans le dictionnaire CTFA "Cocodimonium Hydrolysed wheat protein", "Hydrotritricum QL" appelée dans le dictionnaire CTFA "Lauridimonium hydrolysed wheat protein", ou encore "Hydrotritricum QS", appelée dans le dictionnaire CTFA "Stearidimonium hydrolysed wheat protein".

[0058] Une autre famille de polymères cationiques est celle des polymères cationiques siliconés. Parmi ces polymères, on peut citer :

(a) les polymères siliconés répondant à la formule (VII) suivante :



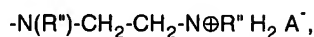
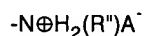
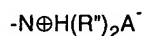
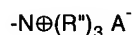
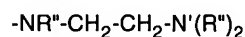
dans laquelle :

G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup>, G<sup>3</sup> et G<sup>4</sup>, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, par exemple méthyle, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>

a, a', identiques ou différents, désignent le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0, b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

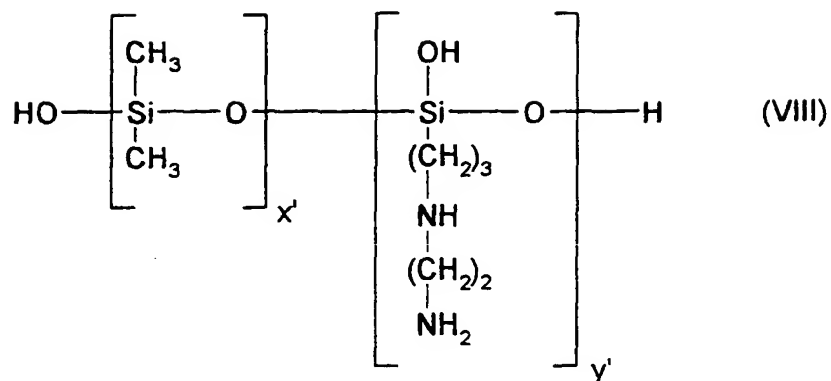
m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, identiques ou différents, désignent un radical monovalent de formule -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>O<sub>s</sub>R<sup>5</sup><sub>t</sub>L dans laquelle q est un nombre de 1 à 8, s et t, identiques ou différents, sont égaux à 0 ou à 1, R<sup>5</sup> désigne un groupement alkylène éventuellement hydroxylé et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :



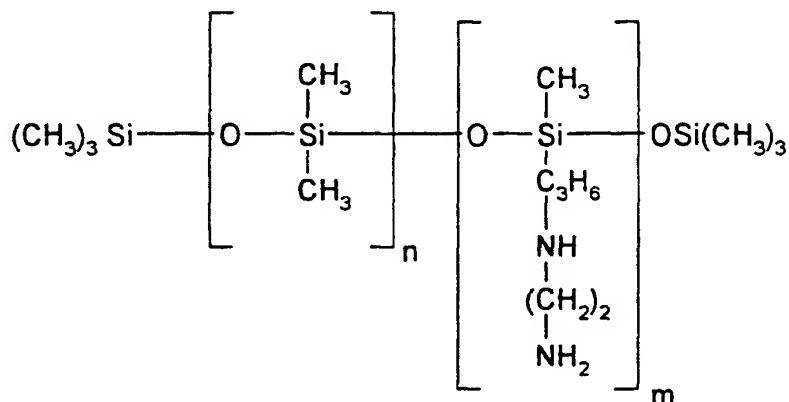
dans lesquels R'' peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et A<sup>-</sup> représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

[0059] Des produits correspondant à cette définition sont par exemple les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule (VIII) suivante :



dans laquelle  $x'$  et  $y'$  sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire est compris entre 5 000 et 20 000 environ ;

[0060] Un produit correspondant à la formule (VIII) est le polymère dénommé dans le dictionnaire CTFA "triméthylsilylamodiméthicone", répondant à la formule :

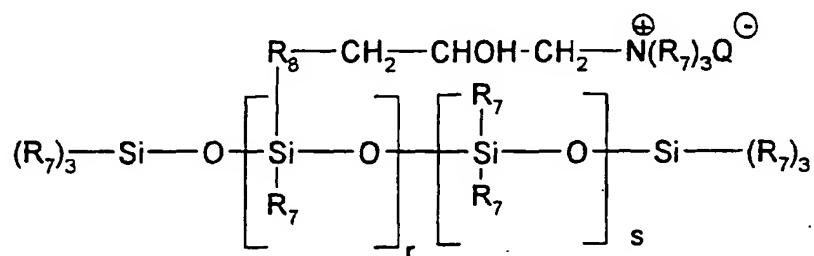


dans laquelle  $n$  et  $m$  ont les significations données ci-dessus (cf. formule VIII).

[0061] Un produit commercial répondant à cette définition est un mélange (90/10 en poids) d'un polydiméthylsiloxane à groupements aminoéthyl aminoisobutyle et d'un polydiméthylsiloxane vendu sous la dénomination Q2-8220 par la société DOW CORNING.

[0062] De tels polymères sont décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-95238.

[0063] D'autres polymères répondant à la formule (VIII) sont les polymères siliconés répondant à la formule suivante:



dans laquelle :

$\text{R}_7$  représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , ou alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ , par exemple méthyle ;

$R_8$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $C_1-C_{18}$  ou un radical alkylé-neoxy divalent en  $C_1-C_{18}$ , par exemple en  $C_1-C_8$  ;

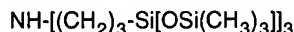
$Q^-$  est un ion halogénure, notamment chlorure ;

$r$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8 ;

$s$  représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

[0064] De tels polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet US 4 185 087.

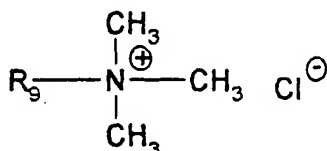
[0065] b- les composés de formule :



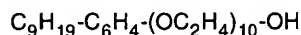
correspondant à la dénomination CTFA "aminobispropyldiméthicone".

[0066] Un polymère entrant dans cette classe est le polymère vendu par la Société Union Carbide sous la dénomination "Ucar Silicone ALE 56".

[0067] Lorsque ces polymères siliconés sont mis en oeuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation conjointe avec des agents de surface cationiques et/ou non ioniques. On peut utiliser par exemple le produit vendu sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 929" par la Société DOW CORNING qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique comprenant un mélange de produits répondant à la formule :



dans lequel  $R_9$  désigne des radicaux alcényle et/ou alcoyle ayant de 14 à 22 atomes de carbone, dérivés des acides gras du suif, en association avec un agent de surface non ionique de formule :



connu sous la dénomination "Nonoxynol 10".

[0068] Un autre produit commercial utilisable selon l'invention est le produit vendu sous la dénomination "Dow Corning Q2 7224" par la Société Dow Corning comportant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (IV), un agent de surface non ionique de formule :  $C_8H_{17}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_n-OH$  où  $n = 40$  dénommé encore octoxynol-40, un autre agent de surface non ionique de formule :  $C_{12}H_{25}-(OCH_2CH_2)_n-OH$  où  $n = 6$  encore dénommé isolareth-6, et du glycol.

[0069] Les polymères du type polyamine, polyamidoamide, polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention, pouvant être notamment mentionnés, sont ceux décrits dans les brevets français n°2 505 348 ou 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

(1) Les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "Gafquat" par la Société ISP, comme par exemple Gafquat 734, 755 ou HS100 ou bien le produit dénommé "Copolymère 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2 077 143 et 2 393 573.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576,

tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthyl ammonium, de méthacrylmidopropyl triméthyl ammonium ou de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 et plus particulièrement le produit commercialisé sous la dénomination "Jaguar C.13 S" vendu par la Société MEYHALL.

(5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361 ;

(6) les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyméaoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 ;

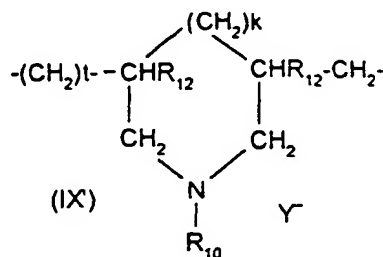
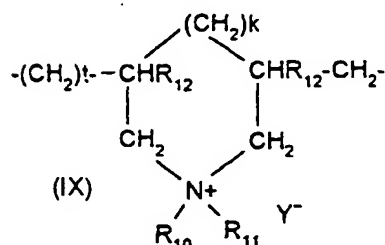
(7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoylalcoylalcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropylldiéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 14 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

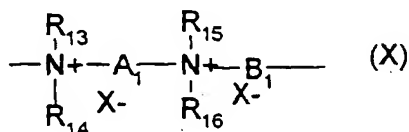
(9) les cyclopolymères de méthyl diallyl amine ou de diméthyl diallyl ammonium tels que les polymères comportant comme constituant de la chaîne des motifs répondant aux formules (IX) ou (IX') :



formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>12</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur ou R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination "MERQUAT 100" par la société MERCK, les copolymères de chlorure de diméthylallylammonium et d'acrylamide vendu sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurants répondant à la formule :



dans laquelle :

R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R<sub>17</sub>-D ou -CO-NH-R<sub>17</sub>-D où R<sub>17</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

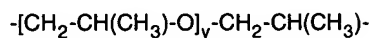
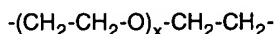
A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;

A<sub>1</sub>, R<sub>13</sub> et R<sub>15</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-

dans lequel D désigne :

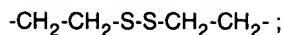
a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



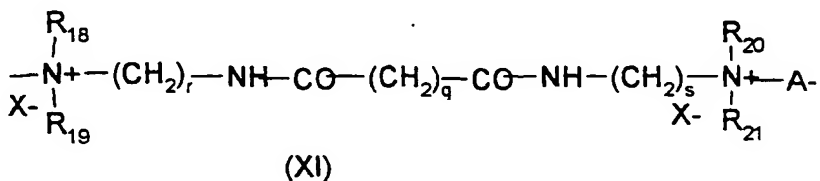
d) un groupement uréylène de formule :  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  ;

De préférence,  $\text{X}^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

(11) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (XI):



formule dans laquelle :

$\text{R}_{18}$ ,  $\text{R}_{19}$ ,  $\text{R}_{20}$  et  $\text{R}_{21}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ ,

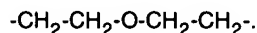
où  $p$  est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que  $\text{R}_{18}$ ,  $\text{R}_{19}$ ,  $\text{R}_{20}$  et  $\text{R}_{21}$  ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

$r$  et  $s$ , identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

$q$  est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

$\text{X}$  désigne un atome d'halogène,

$\text{A}$  désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence



De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

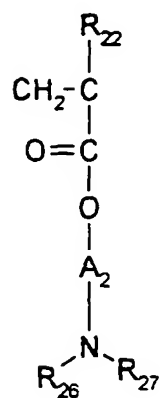
On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

(12) les homopolymères ou copolymères dérivés des acides acrylique ou méthacrylique et comportant des motifs :

5

10

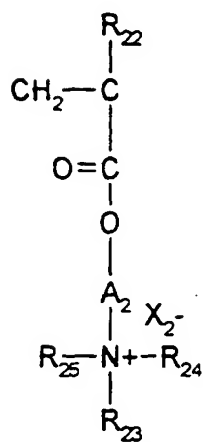
15



20

25

30



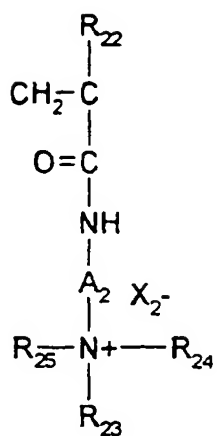
35

et/ou

40

45

50



55

dans lesquels les groupements  $R_{22}$  désignent indépendamment H ou  $CH_3$ ,



les groupements  $A_1$  désignent indépendamment un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxylcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

les groupements  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$ , identiques ou différents, désignant indépendamment un groupe alcoyle de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle,

les groupements  $R_{26}$  et  $R_{27}$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle de 1 à 6 atomes de carbone,

$X_2^-$  désigne un anion, par exemple méthosulfate ou halogénure, tel que chlorure ou bromure.

Le ou les comonomères utilisables dans la préparation des copolymères correspondants appartiennent à la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués à l'azote par des alcoyle inférieurs, des esters d'alcoyles, des acides acrylique ou méthacrylique, la vinylpyrrolidone ou des esters vinyliques.

(13) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société BASF.

(14) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTFA.

(15) Les polymères réticulés de chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthyl ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE SC 92 » par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE SC 95 » par la Société ALLIED COLLOIDS.

[0070] D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréthylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

[0071] Selon l'invention, on peut utiliser plus particulièrement les polymères choisis parmi le Mirapol, le composé de formule (X) dans laquelle  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  et  $R_{16}$  représentent le radical méthyle,  $A_1$  représente le radical de formule  $-(CH_2)_3-$  et  $B_1$  représente le radical de formule  $-(CH_2)_6-$  et  $X^-$  représente l'anion chlorure (nommé ultérieurement Mexomère PO) et le composé de formule (X) dans laquelle  $R_{13}$  et  $R_{14}$  représentent le radical éthyle,  $R_{15}$  et  $R_{16}$  représentent le radical méthyle,  $A_1$  et  $B_1$  représentent le radical de formule  $-(CH_2)_3-$  et  $X^-$  représente l'anion bromure (nommé ultérieurement Mexomère PAK).

[0072] Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les dérivés d'éther de cellulose quaternaires tels que les produits vendus sous la dénomination « JR 400 » par la Société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères, en particulier les copolymères du chlorure de diméthyldiallylammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500 000, vendus sous les dénominations « MERQUAT 550 » et « MERQUAT S » par la Société MERCK, les polysaccharides cationiques et plus particulièrement le polymère vendu sous la dénomination « JAGUAR C13S » par la Société MEYHALL, et enfin les polymères cationiques siliconés.

[0073] Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères cationiques sous forme de latex ou de pseudo-latex, c'est à dire sous forme d'une dispersion de particules de polymères insolubles.

[0074] Selon l'invention, le ou les polymères anioniques peuvent représenter de 0,01 % à 20 % en poids, de préférence de 0,05 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 10 % en poids, du poids total de la composition finale.

[0075] Selon l'invention, le ou les polymères cationiques peuvent représenter de 0,01 % à 20 % en poids, de préférence de 0,05 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 10 % en poids, du poids total de la composition finale.

[0076] Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

**[0077]** On peut citer plus particulièrement les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

**[0078]** Les polymères siliconés greffés selon l'invention peuvent être dissous dans ledit milieu cosmétiquement acceptable ou utilisés sous forme de dispersion aqueuse de particules.

**[0079]** La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

**[0080]** Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée facilement par l'homme de l'art.

**[0081]** Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

**[0082]** Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

**[0083]** Les compositions selon l'invention sont utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des matières kératiniques telles que les cheveux.

**[0084]** Elles sont plus particulièrement des produits de coiffage tels que des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

**[0085]** Les compositions peuvent être également des shampoings, des compositions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampoing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

**[0086]** Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé et leurs mélanges.

**[0087]** L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que les cheveux consistant à appliquer sur ceux-ci une composition telle que définie précédemment puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

**[0088]** L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits. Dans ce qui suit, MA signifie Matière Active.

#### **EXEMPLE 1**

**[0089]** On a préparé une mousse de coiffage de composition suivante :

- Polymère siliconé greffé de formule (IV) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle 0,55 g
- Copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu par la société ISP sous le nom de GAN-TREZ ES 425 0,55 gMA
- Copolymère d'hydroxyéthylcellulose et de chlorure de diallyl diméthyl ammonium vendu sous la dénomination commerciale CELQUAT L200 par la société NATIONAL STARCH 0,55 g
- Aminométhylpropanol qs pH 7,5
- Ethanol 11,1 g
- Eau déminéralisée qsp 100 g

#### **Schéma de pressurisation :**

**[0090]** Composition ci-dessus : 90 g

**[0091]** Mélange ternaire de n-butane, isobutane et propane (23/55122), vendu sous la dénomination "AEROGAZ 3,2 N par la société ELF AQUITAINE 10 g

**EXEMPLE 2**

[0092] On a préparé un gel de coiffage de composition suivante :

- Polymère siliconé greffé de formule (IV) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle 0,5 g
- Copolymère acide méthacrylique / méthacrylate de méthyle en solution hydroalcoolique (10°) à 21% de MA 0,5 gMA
- Copolymère d'hydroxyéthylcellulose et de chlorure de diallyl diméthyl ammonium vendu sous la dénomination commerciale CELQUAT L200 par la société NATIONAL STARCH 0,5 g
- Aminométhylpropanol qs pH 7,5
- Ethanol 10 g
- Eau déminéralisée qsp 100 g

**Revendications**

1. Composition cosmétique ou dermatologique destinée au traitement des matières kératiniques, **caractérisée par le fait qu'elle** contient dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale et au moins une association d'au moins un polymère anionique et d'au moins un polymère cationique.
2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée par le fait que** le polymère siliconé greffé est choisi dans le groupe constitué par les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et leurs mélanges.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée par le fait qu'elle** contient au moins un polymère siliconé greffé, à squelette organique non-siliconé, constitué d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromère polysiloxane.
4. Composition selon la revendication 3, **caractérisée par le fait que** les monomères organiques non-siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé sont choisis dans le groupe constitué par des monomères à insaturation éthylénique polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables par polycondensation, des monomères à ouverture de cycle.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée par le fait qu'elle** contient au moins un copolymère greffé siliconé comprenant :
  - a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (A) lipophile de faible polarité à insaturation éthylénique de faible polarité, polymérisable par voie radicalaire ;
  - b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le ou les monomères du type (A)
  - c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule générale :



où :

X désigne un groupe vinylique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;

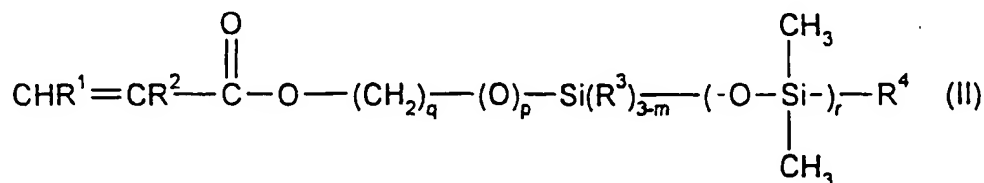
Y désigne un groupe de liaison divalent ;

R désigne un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un aryle C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ;

Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;

n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

6. Composition selon la revendication 5, **caractérisé par le fait que** les monomères lipophiles (A) sont choisis dans le groupe constitué par les esters d'acide acrylique ou méthacrylique d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ; le styrène ; les macromères polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertio-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; l'éthylène ; le propylène ; le vinyltoluène ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydroperfluoroalcanols ou de leurs homologues ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de oméga-hydroperfluoroalcanols ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfoamidoalcools ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcools fluoroalkyliques ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroéthers d'alcools ; ou leurs mélanges.
7. Composition selon la revendication 6, **caractérisée par le fait que** les monomères lipophiles (A) sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-méthyl perfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate ; le 2-(N-butylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, **caractérisée par le fait que** les monomères polaires (B) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique, l'anhydride maléique et leurs demi-esters, les (méth)acrylates hydroxyalkylés, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers de vinyle, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques hétérocycliques, le styrène sulfonate, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinyl caprolactame ou leurs mélanges.
9. Composition selon la revendication 8, **caractérisée par le fait que** les monomères polaires (B) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, **caractérisée par le fait que** le macromère polysiloxane (C) correspond à la formule générale suivante (II) :



dans laquelle :

R<sup>1</sup> est hydrogène ou -COOH ;

R<sup>2</sup> est hydrogène, méthyle ou -CH<sub>2</sub>COOH ;

R<sup>3</sup> est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou hydroxyle ;

R<sup>4</sup> est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou hydroxyle ;

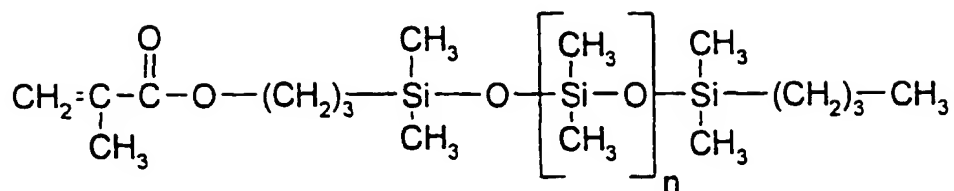
q est un entier de 2 à 6 ;

p est 0 ou 1 ;

r est un nombre entier de 5 à 700 ;

m est un entier allant de 1 à 3.

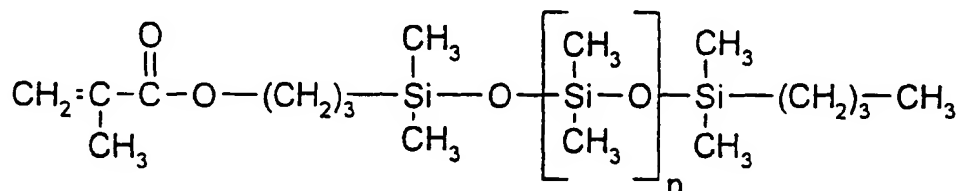
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, **caractérisée par le fait que** le macromère polysiloxane (C) correspond à la formule générale suivante :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisée par le fait qu'elle** contient au moins un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

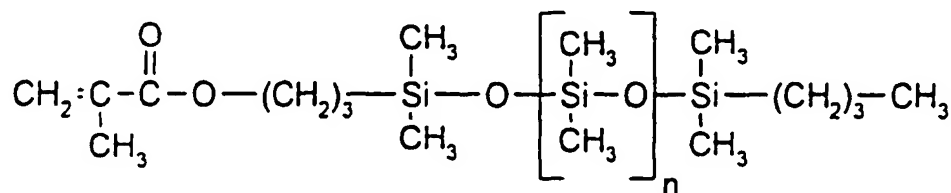
- a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
- b) 20% en poids d'acide acrylique ;
- c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisée par le fait qu'elle** contient au moins un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 80% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
- b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, **caractérisée par le fait que** le polymère à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane a un poids moléculaire moyen en nombre allant de 10.000 à 2.000.000 et une température de transition vitreuse Tg ou une température de fusion cristalline Tm d'au moins -20°C.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée par le fait qu'elle** contient au moins un polymère à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, susceptible d'être obtenu par extrusion réactive d'un macromère polysiloxane ayant une fonction réactive terminale sur un polymère du type polyoléfine comportant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec la fonction réactive

terminale du macromère polysiloxane pour former une liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine.

5 16. Composition selon la revendication 15, **caractérisée par le fait que** la polyoléfine réactive est choisie dans le groupe constitué par les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène comportant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane.

10 17. Composition selon la revendication 15 ou 16, **caractérisée par le fait que** la polyoléfine réactive est choisie dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et de monomères choisis parmi ceux comportant une fonction carboxylique ; ceux comportant une fonction anhydride d'acide ; ceux comportant une fonction chlorure d'acide ; ceux comportant une fonction ester ; ceux comportant une fonction isocyanate.

15 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, **caractérisée par le fait que** le macromère polysiloxane est un polysiloxane comportant un groupe fonctionnalisé, en bout de la chaîne polysiloxanique ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisi dans le groupe constitué par les alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires.

20 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, **caractérisée par le fait que** le macromère polysiloxane est un polysiloxane répondant à la formule générale (III) :



25 dans laquelle T est choisi dans le groupe constitué par NH<sub>2</sub>, NHR', une fonction époxy, OH, SH ; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> et R', indépendamment, désignent un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, phényle, benzyle, ou alkylphényle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, hydrogène ; s est un nombre de 2 à 100 ; t est un nombre de 0 à 1000 et y est un nombre de 1 à 3.

30 20. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée par le fait qu'elle** contient au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, comprenant une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

35 21. Composition selon la revendication 20, **caractérisée par le fait que** le polymère à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés est susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part un polysiloxane présentant dans sa chaîne au moins un, et de préférence plusieurs, groupements fonctionnels capables de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés.

40 22. Composition selon la revendication 21, **caractérisée par le fait que** le monomères organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés.

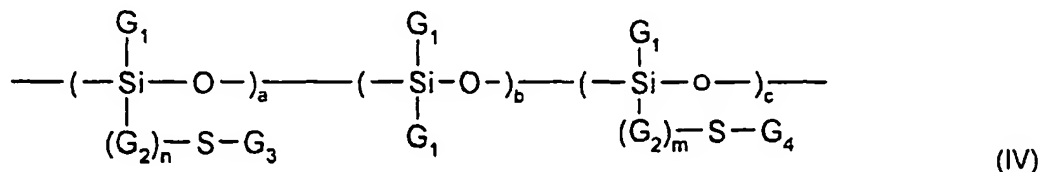
45 23. Composition selon la revendication 22, **caractérisée par le fait que** le monomères organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique ou leurs sels d'alcalins, d'alcalino-terreux ou d'ammonium, ou leurs mélanges.

50 24. Composition selon la revendication 21, **caractérisée par le fait que** le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de monomères, parmi les esters d'acide acrylique et d'alcanol et/ou les esters d'acide méthacrylique et d'alcanol, de préférence l'alcanol étant en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

55 25. Composition selon la revendications 24, **caractérisée par le fait que** le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de monomères dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth) acrylate d'isonyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth) acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth) acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 25, **caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé comprend sur la chaîne silicone principale, au moins un groupement organique à caractère anionique obtenu par l'(homo) polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé, partiellement ou totalement neutralisé sous la forme d'un sel.**

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 26, **caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (IV) suivant :**



dans lequel les radicaux  $\text{G}_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $\text{G}_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  ;  $\text{G}_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $\text{G}_4$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

28. Composition selon la revendication 27, **caractérisée par le fait que le motif de formule (IV) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :**

- les radicaux  $\text{G}_1$  désignent un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  ;
- n est non nul, et les radicaux  $\text{G}_2$  représentent un radical divalent en  $\text{C}_1\text{-C}_3$  ;
- $\text{G}_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
- $\text{G}_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ .

29. Composition selon la revendication 27 ou 28, **caractérisée par le fait que le motif de formule (IV) présente simultanément les caractéristiques suivantes :**

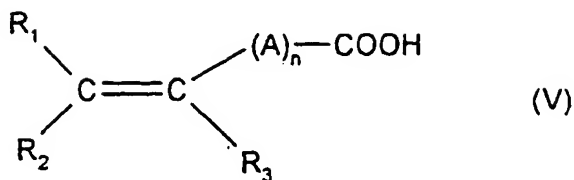
- les radicaux  $\text{G}_1$  désignent un radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux  $\text{G}_2$  représentent un radical propylène ;
- $\text{G}_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $\text{G}_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 29, **caractérisée par le fait que la masse moléculaire en nombre du polymère à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.**

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, **caractérisée par le fait que le ou les polymères siliconés greffés sont utilisés en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 à 15% en poids et plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.**

32. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que le polymère anionique est choisi parmi :**

- les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés de formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle.

- les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique.

33. Composition selon la revendication 32, caractérisée en ce que le polymère anionique est choisi parmi :

A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide et leurs sels, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacryliques avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés ; les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé, les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allyliques ou méthallyliques, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés.

D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une α-oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acryliques ou méthacryliques ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées.

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

34. Composition selon la revendication 33, caractérisée en ce que le polymère anionique est choisi parmi :

- les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide ;
- les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle ;
- les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié.
- les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ;
- le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle ;
- le terpolymère de vinylpyrrolidonelacide acrylique/méthacrylate de lauryle ;
- le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique
- le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol.



35. Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisées par le fait que** le polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les copolymères de cellulose avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, les cyclopolymères, les polysaccharides cationiques, les polymères cationiques siliconés, les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole et leurs mélanges.
36. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, **caractérisée par le fait que** le polymère anionique et le polymère cationique sont utilisés en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 15% en poids et encore plus préférentiellement 0,1 % à 10 % en poids.
37. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, **caractérisée par le fait qu'elle** contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.
38. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, **caractérisée par le fait que** le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable.
39. Composition selon la revendication 38, **caractérisée par le fait que** les solvants cosmétiquement acceptables sont choisis dans le groupe constitué par les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters d'acides gras et leurs mélanges.
40. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, **caractérisée par le fait que** le polymère siliconé greffé est dissous dans le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable ou utilisé sous forme de dispersion aqueuse de particules.
41. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** les matières kératiniques sont des cheveux.
42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'elle** se présente sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.
43. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'elle** est un produit de coiffage.
44. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'elle** est un produit capillaire choisi dans le groupe constitué par des shampooings ; des produits capillaires à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.
45. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, **caractérisée par le fait qu'elle** est conditionnée sous forme de vaporisateur, de flacon pompe ou bien dans un récipient aérosol en vue d'obtenir un spray, une laque ou une mousse.
46. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques en particulier des cheveux, **caractérisé par le fait qu'il** consiste à appliquer sur lesdites matières une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 45 puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

#### Patentansprüche

1. Kosmetische oder dermatologische Zusammensetzung, die zur Behandlung von Keratinsubstanzen vorgesehen ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie in einem kosmetisch oder dermatologisch akzeptablen Medium mindestens ein gepropftes Siliconpolymer mit einem Polysiloxanbereich und einem Bereich, der aus einer nicht siliconhaltigen organischen Kette besteht, wobei ein Bereich die Hautkette des Polymers bildet und der andere auf die Hauptkette gefropft ist, und mindestens eine Kombination mindestens eines anionischen und mindestens eines kationischen Polymers enthält.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das gefropfte Siliconpolymer unter den Polymeren, die ein nicht siliconhaltiges, organisches Grundgerüst aufweisen, auf das polysiloxanhaltige Monomere gefropft sind, Polymeren, die ein Polysiloxangerüst aufweisen, auf das nicht siliconhaltige, organische Monomere gefropft sind, und deren Gemischen ausgewählt ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mindestens ein gefropfted Siliconpolymer mit einem nicht siliconhaltigen, organischen Grundgerüst enthält, das aus einer organischen Hauptkette besteht, die aus organischen Monomeren gebildet wird, die kein Silicon enthalten, auf die in der Kette sowie gegebenenfalls an mindestens einem ihrer Enden ein Polysiloxanmakromer gefropft ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nicht siliconhaltigen, organischen Monomere, die die Hauptkette des gefropften Siliconpolymers bilden, unter den auf radikalischem Wege polymerisierbaren Monomeren mit ethylenischer Doppelbindung, den durch Polykondensation polymerisierbaren Monomeren und den unter Ringöffnung polymerisierbaren Monomeren ausgewählt sind.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mindestens ein gefropfted Siliconpolymer enthält, das aufweist:

- a) 0 bis 98 Gew.-% mindestens eines lipophilen Monomers (A) von geringer Polarität mit ethylenischer Doppelbindung von geringer Polarität, das radikalisch polymerisierbar ist;  
 b) 0 bis 98 Gew.-% mindestens eines polaren hydrophilen Monomers (B) mit ethylenischer Doppelbindung, das mit dem (den) Monomer(en) vom Typ (A) copolymerisierbar ist;  
 c) 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens eines Polysiloxanmakromers (C) der allgemeinen Formel:



worin bedeuten:

- X eine mit den Monomeren (A) und (B) copolymerisierbare Vinylgruppe;
- Y eine zweiwertige Verbindungsgruppe;
- R Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, C<sub>6-12</sub>-Aryl;
- Z eine einwertige Polysiloxaneinheit mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von mindestens 500;
- n 0 oder 1 und m eine ganze Zahl von 1 bis 3; wobei die Prozentzahlen bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren (A), (B) und (C) angegeben sind.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die lipophilen Monomere (A) unter Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure und C<sub>1-18</sub>-Alkoholen; Styrol; Polystyrolmakromeren; Vinylacetat; Vinylpropionat; α-Methylstyrol; t-Butylstyrol; Butadien; Cyclohexadien; Ethylen; Propylen; Vinyltoluol; Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure und 1,1-Dihydroperfluoralkanolen oder ihren Homologen; Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure und omega-Hydridofluoralkanolen; Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure und Fluoralkylsulfonamidoalkoholen; Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure und Fluoralkylalkoholen; Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure und Fluorethern von Alkoholen; oder deren Gemischen ausgewählt sind.

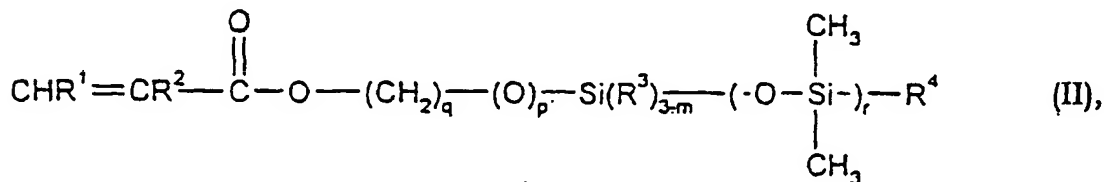
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die lipophilen Monomere (A) unter n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Methylmethacrylat, 2-(N-Methyl-perfluoroctan-sulfonamido)-ethylacrylat oder 2-(N-Butyl-perfluoroctan-sulfonamido)-ethylacrylat ausgewählt sind.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die polaren Monomere (B) unter Acrylsäure, Methacrylsäure, N,N-Dimethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiertem Dimethylaminoethylmethacrylat, (Meth)acrylamid, N-t-Butyl-acrylamid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und seinen Halbestern, hydroxyalkylierten (Meth)acrylaten, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyrrolidon, Vinylthern, Maleimiden, Vinylpyridin, Vinylimidazol, heterocyclischen polaren Vinylverbindungen, Styrolsulfonat, Allylalkohol, Vinylalkohol, Vinylcaprolactam oder deren Gemischen ausgewählt sind.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die polaren Monomere (B) unter Acrylsäure,

N,N-Dimethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiertem Dimethylaminoethylmethacrylat, Vinylpyrrolidon und deren Gemischen ausgewählt sind.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polysiloxanmakromer (C) unter den Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (II) ausgewählt ist:



worin bedeuten:

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder -COOH,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl oder -CH<sub>2</sub>COOH,

R<sup>3</sup> Alkyl, Alkoxy oder Alkylamino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, C<sub>6-12</sub>-Aryl oder Hydroxy,

R<sup>4</sup> Alkyl, Alkoxy oder Alkylamino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, C<sub>6-12</sub>-Aryl oder Hydroxy,

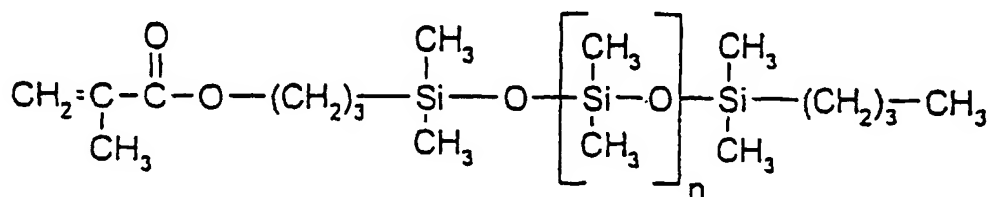
q eine ganze Zahl von 2 bis 6,

p 0 oder 1,

r eine ganze Zahl von 5 bis 700,

m eine ganze Zahl von 1 bis 3.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polysiloxanmakromer (C) der folgenden allgemeinen Formel entspricht:



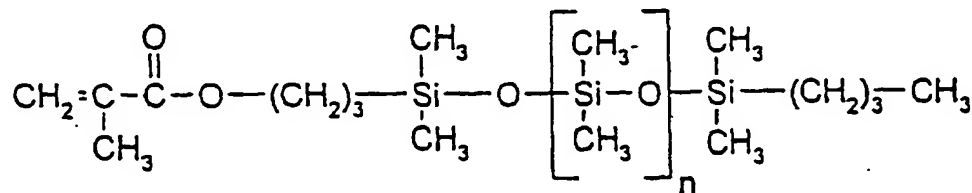
wobei n eine Zahl im Bereich von 5 bis 700 bedeutet.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mindestens ein Copolymer enthält, das durch radikalische Polymerisation ausgehend von folgendem Monomererigemisch erhältlich ist:

a. 60 Gew.-% t-Butylacrylat,

b. 20 Gew.-% Acrylsäure,

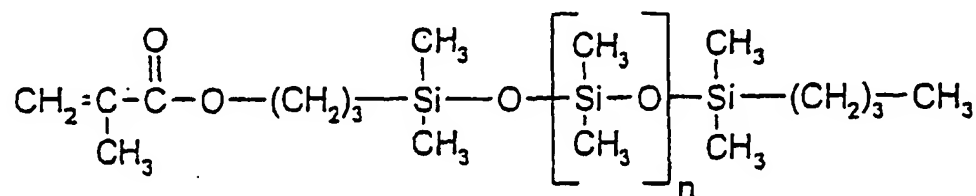
c. 20 Gew.-% Siliconmakromer der Formel:



wobei n eine Zahl von 5 bis 700 ist und wobei die Prozentzahlen bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere angegeben sind.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mindestens ein Copolymer enthält, das durch radikalische Polymerisation ausgehend von folgendem Monomererigemisch erhältlich ist:

- a) 80 Gew.-% *t*-Butylacrylat,  
b) 20 Gew.-% Siliconmakromer der Formel:



wobei  $n$  eine Zahl von 5 bis 700 ist und wobei die Prozentzahlen bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere angegeben sind.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polymer mit einem nicht siliconhaltigen, organischen Grundgerüst, das mit polysiloxanhaltigen Monomeren gepropft ist, ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 10 000 bis 2 000 000 und eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  oder eine kristalline Schmelztemperatur  $T_m$  von mindestens  $-20^\circ\text{C}$  aufweist.
15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mindestens ein Polymer mit einem nicht siliconhaltigen, organischen Grundgerüst enthält, das mit polysiloxanhaltigen Monomeren gepropft ist, das durch reaktive Extrusion eines Polysiloxanmakromers mit einer reaktiven Endgruppe und eines Polymers vom Polyolefintyp erhältlich ist, das Gruppen aufweist, die mit der reaktiven Endgruppe des Polysiloxanmakromers unter Bildung einer kovalenten Bindung reagieren können, über die das Silicon auf die Polyolefin-Hauptkette gepropft werden kann.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** das reaktive Polyolefin unter den Polyethylenen oder den Polymeren von Monomeren, die von Ethylen abgeleitet sind, ausgewählt ist, die reaktive Gruppen aufweisen, die mit der Endgruppe des Polysiloxanmakromers reagieren können.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** das reaktive Polyolefin unter den Copolymeren von Ethylen oder Derivaten von Ethylen und Monomeren, die eine Carboxygruppe aufweisen; Monomeren, die eine Anhydridfunktion aufweisen; Monomeren, die eine Säurechloridgruppe enthalten; Monomeren, die eine Estergruppe aufweisen; und Monomeren, die eine Isocyanatgruppe enthalten, ausgewählt ist.
18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polysiloxanmakromer ein Polysiloxan ist, das am Ende der Polysiloxankette oder in der Nähe des Kettenendes eine funktionalisierte Gruppe aufweist, die unter den Alkoholen, Thiolen, Epoxy und primären und sekundären Aminen ausgewählt ist.
19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polysiloxanmakromer ein Polysiloxan ist, das der folgenden allgemeinen Formel (III) entspricht:

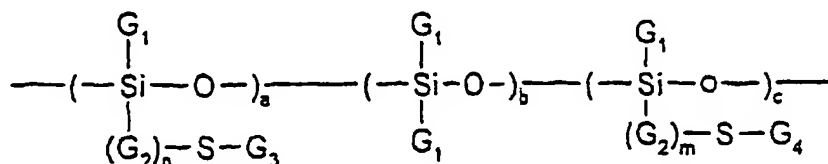


worin T unter  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}'$ , Epoxy, OH und SH ausgewählt ist;  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}'$  unabhängig voneinander  $\text{C}_{1-6}$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl,  $\text{C}_{6-12}$ -Alkylphenyl oder Wasserstoff bedeuten;  $s$  eine Zahl von 2 bis 100;  $t$  eine Zahl von 0 bis 1 000; und  $y$  eine Zahl von 1 bis 3 ist.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mindestens ein gepropftes Siliconpolymer mit einem Polysiloxangerüst enthält, das mit nicht siliconhaltigen, organischen Monomeren gepropft

ist, die eine Polysiloxanhauptkette enthalten, auf die in der Kette sowie gegebenenfalls an mindestens einem ihrer Enden mindestens eine organische Gruppe gepfropft ist, die kein Silicon enthält.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Siliconpolymer mit einem Polysiloxangerüst, das mit nicht siliconhaltigen, organischen Monomeren gepfropft ist, durch radikalische Copolymerisation mindestens eines nicht siliconhaltigen, anionischen, organischen Monomers, das eine ethylenische Doppelbindung aufweist, und/oder eines nicht siliconhaltigen, hydrophoben, organischen Monomers, das eine ethylenische Doppelbindung aufweist, und eines Polysiloxans, das in seiner Kette mindestens eine und vorzugsweise mehrere funktionelle Gruppen enthält, die mit den ethylenischen Doppelbindungen der nicht siliconhaltigen Monomere reagieren können, hergestellt werden kann.
22. Zusammensetzung nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** das anionische, organische Monomer mit ethylenischer Doppelbindung einzeln oder in Form von Monomerengemischen unter den geradkettigen oder verzweigten, ungesättigten Carbonsäuren ausgewählt ist.
23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** das anionische, organische Monomer mit ethylenischer Doppelbindung einzeln oder in Form von Monomerengemischen unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Fumarsäure und Crotonsäure oder deren Alkalisalzen, Erdalkalisalzen oder Ammoniumsalzen oder deren Gemischen ausgewählt ist.
24. Zusammensetzung nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** das hydrophobe, organische Monomer mit ethylenischer Doppelbindung einzeln oder in Form von Monomerengemischen unter den Estern von Acrylsäure und Alkanolen und/oder Estern von Methacrylsäure und Alkanolen oder deren Gemischen ausgewählt ist, wobei die Alkanole vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome auf weisen.
25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, daß** das hydrophobe, organische Monomer mit ethylenischer Doppelbindung einzeln oder in Form von Monomerengemischen unter Isooctyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Isopentyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat und Stearyl(meth)acrylat ausgewählt ist.
26. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 20 bis 25, **dadurch gekennzeichnet, daß** das gepfropfte Siliconpolymer in der Siliconhauptkette mindestens eine organische Gruppe mit anionischen Eigenschaften enthält, die durch radikalische (Homo)polymerisation mindestens eines anionischen Monomers vom Typ einer ungesättigten, ganz oder teilweise in Form eines Salzes neutralisierten Carbonsäure erhalten wird.
27. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 20 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, daß** das gepfropfte Siliconpolymer unter den Siliconpolymeren ausgewählt ist, die in ihrer Struktur die Einheit der folgenden Formel (IV) aufweisen:



(IV),

worin die Gruppen  $G_1$ , die identisch oder voneinander verschieden sind, Wasserstoff,  $C_{1-10}$ -Alkyl oder Phenyl; die Gruppen  $G_2$ , die identisch oder voneinander verschieden sind,  $C_{1-10}$ -Alkylen;  $G_3$  eine Polymergruppe, die aus der (Homo)polymerisation mindestens eines anionischen Monomers mit ethylenischer Doppelbindung resultiert;  $G_4$  eine Polymergruppe, die aus der (Homo)polymerisation mindestens eines hydrophoben Monomers mit ethylenischer Doppelbindung resultiert; m und n 0 oder 1; a 0 oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 50; b eine ganze Zahl im Bereich von 10 bis 350; und c 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeuten, mit der Maßgabe, daß einer der Parameter a oder c von 0 verschieden ist.





28. Zusammensetzung nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einheit der Formel (IV) mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweist:

- die Gruppen  $G_1$  bedeuten  $C_{1-10}$ -Alkyl;
- $n$  ist nicht Null und die Gruppen  $G_2$  bedeuten eine zweiwertige Gruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen;
- $G_3$  bedeutet eine Polymergruppe, die aus der (Homo)polymerisation mindestens eines Monomers vom Typ einer Carbonsäure mit ethylenischer Doppelbindung resultiert;
- $G_4$  bedeutet eine Polymergruppe, die aus der (Homo)polymerisation mindestens eines Monomers vom Typ  $C_{1-10}$ -Alkyl(meth)-acrylat resultiert.

29. Zusammensetzung nach Anspruch 27 oder 28, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einheit der Formel (IV) gleichzeitig die folgenden Eigenschaften aufweist:

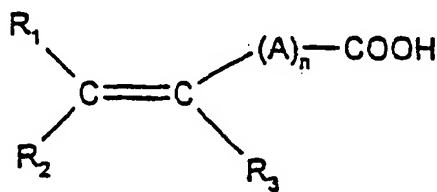
- die Gruppen  $G_1$  bedeuten Methyl;
- $n$  ist nicht Null und die Gruppen  $G_2$  bedeuten Propylen;
- $G_3$  bedeutet eine Polymergruppe, die bei der (Homo)polymerisation von zumindest Acrylsäure und/oder Methacrylsäure entsteht;
- $G_4$  bedeutet eine Polymergruppe, die durch (Homo)polymerisation von zumindest Isobutyl(meth)acrylat oder Methyl(meth)-acrylat gebildet wird.

30. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 20 bis 29, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Polymers mit Polysiloxangerüst, das mit nicht siliconhaltigen, organischen Monomeren gepropft ist, im Bereich von etwa 10 000 bis 1 000 000 und noch bevorzugter etwa 10 000 bis 100 000 liegt.

31. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 30, **dadurch gekennzeichnet, daß** das gepropfte Siliconpolymer oder die gepropften Siliconpolymere in Konzentrationen von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-% verwendet werden.

32. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das anionische Polymer ausgewählt ist unter:

- den Polymeren, die Carboxyeinheiten aufweisen, die von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuremonomeren der Formel:



(V)

abgeleitet sind, wobei  $n$  0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet,  $A$  eine Methylengruppe ist, die gegebenenfalls an das Kohlenstoffatom der ungesättigten Gruppe oder, wenn  $n$  größer 1 ist, an die benachbarte Methylengruppe über ein Heteroatom, wie Sauerstoff oder Schwefel, gebunden ist,  $R_1$  Wasserstoff, Phenyl oder Benzyl bedeutet,  $R_2$  Wasserstoff, eine niedere Alkylgruppe oder Carboxy ist und  $R_3$  Wasserstoff, eine niedere Allylgruppe,  $-CH_2-COOH$ , Phenyl oder Benzyl bedeutet; und

- den Polymeren, die Einheiten enthalten, die von Sulfonsäuren abgeleitet sind, wie Vinylsulfonsäureeinheiten, Styrolsulfonsäureeinheiten und Acrylamidoalkylsulfonsäureeinheiten.

33. Zusammensetzung nach Anspruch 32, **dadurch gekennzeichnet, daß** das anionische Polymer ausgewählt ist unter:

- A) den Homo- oder Copolymeren von Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Salzen, Copolymeren von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salzen und Natriumsalzen von Polyhydroxycarbonsäuren;
- B) den Copolymeren von Acrylsäure oder Methacrylsäure und einem monoethylenisch ungesättigten Mono-



mer, wie Ethylen, Styrol, Vinylestern, Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, die gegebenenfalls mit einem Polyalkylenglykol, wie Polyethylenglykol, gepropft sind und gegebenenfalls vernetzt sind; den Copolymeren dieses Typs, die in der Kette eine gegebenenfalls N-alkylierte und/oder hydroxyalkylierte Acrylamideinheit enthalten, den Copolymeren von Acrylsäure und C<sub>1-4</sub>-Alkylmethacrylat und den Terpolymeren von Vinylpyrrolidon, Acrylsäure und C<sub>1-20</sub>-Alkylmethacrylat;

C) den Copolymeren, die von Crotonsäure abgeleitet sind, wie den Copolymeren, die in ihrer Kette Vinylacetat- oder Vinylpropionateinheiten und gegebenenfalls weitere Monomere enthalten, wie Allyl- oder Methallylester, Vinylether oder Vinylester einer gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Carbonsäure mit langer Kohlenwasserstoffkette, beispielsweise Verbindungen, die mindestens 5 Kohlenstoffatome enthalten, wobei diese Polymere gegebenenfalls gepropft und vernetzt vorliegen können;

D) den Polymeren von Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Anhydriden und Vinylestern, Vinylethern, Vinylhalogeniden, Phenylvinylderivaten und Acrylsäure und ihren Estern; Copolymeren von Maleinsäure-, Citraconsäure- und Itaconsäureanhydrid und Allylestern oder Methallylestern, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen Acrylamid, Methacrylamid,  $\alpha$ -Olefin, Acrylester oder Methacrylester, Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Vinylpyrrolidon in ihrer Kette enthalten, wobei die Anhydridfunktionen dieser Copolymere einfach verestert oder monoamidiert sind; und

(E) den Polyacrylamiden, die Carboxygruppen aufweisen.

34. Zusammensetzung nach Anspruch 33, **dadurch gekennzeichnet, daß** das anionische Polymer ausgewählt ist unter:

- den Acrylsäurecopolymeren, beispielsweise dem Acrylsäure/Ethylacrylat/N-*t*-Butylacrylamid-Terpolymer;
- den Copolymeren, die von Crotonsäure abgeleitet sind, beispielsweise den Vinylacetat/Vinyl-*t*-Butylbenzoat/Crotonsäure-Terpolymeren und den Crotonsäure/Vinylacetat/Vinylneododecanoat-Terpolymeren;
- den Polymeren, die von Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Anhydriden und Vinylestern, Vinylethern, Vinylhalogeniden, Phenylvinylderivaten und Acrylsäure und ihren Estern abgeleitet sind, beispielsweise den Copolymeren von Methylvinylether und einfach verestertem Maleinsäureanhydrid;
- den Copolymeren von Methacrylsäure und Methylmethacrylat;
- dem Copolymer von Methacrylsäure und Ethylacrylat;
- dem Terpolymer von Vinylpyrrolidon/Acrylsäure/Laurylmethacrylat;
- dem Copolymer von Vinylacetat und Crotonsäure; und
- den Vinylacetat/Crotonsäure/Polyethylenglykol-Terpolymeren.

35. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das kationische Polymer ausgewählt ist unter: quartären Celluloseetherderivaten, Copolymeren von Cellulose und einem wasserlöslichen quartären Ammoniummonomer, Cyclopolymeren, kationischen Polysacchariden, kationischen Siliconpolymeren, Copolymeren von Vinylpyrrolidon und Dialkylaminoalkylacrylat oder Dialkylaminoalkylmethacrylat, die gegebenenfalls quatemisiert sind, quartären Polymeren von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol und deren Gemischen.

36. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 35, **dadurch gekennzeichnet, daß** das anionische Polymer und das kationische Polymer in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.-% und noch bevorzugter 0,1 bis 10 Gew.-% verwendet wird.

37. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 36, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie ferner mindestens einen Zusatzstoff enthält, der unter den Verdickungsmitteln, Fettsäureestern, Estern von Fettsäuren und Glycerin, Siliconen, grenzflächenaktiven Stoffen, Parfums, Konservierungsmitteln, Sonnenschutzfiltern, Proteinen, Vitaminen, Polymeren, pflanzlichen Ölen, tierischen Ölen, Mineralölen oder synthetischen Ölen oder beliebigen herkömmlich in der Kosmetik verwendeten Zusatzstoffen ausgewählt ist.

38. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 37, **dadurch gekennzeichnet, daß** das kosmetisch oder dermatologisch akzeptable Medium aus Wasser oder einem Gemisch von Wasser und mindestens einem kosmetisch akzeptablen Lösungsmittel besteht.

39. Zusammensetzung nach Anspruch 38, **dadurch gekennzeichnet, daß** die kosmetisch akzeptablen Lösungsmittel unter Monoalkoholen, Polyalkoholen, Glykolethern, Fettsäureestern und deren Gemischen ausgewählt sind.

40. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 39, **dadurch gekennzeichnet, daß** das gepropfte Silicon-

polymer in dem kosmetisch oder dermatologisch akzeptablen Medium gelöst ist oder in Form eine wäßrigen Dispersion von Partikeln verwendet wird.

41. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei den Keratinsubstanzen um Haar handelt.
42. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Gel, Milch, Creme, mehr oder weniger dickflüssige Lotion oder Schaum vorliegt.
43. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich um ein Produkt zum Frisieren handelt.
44. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich um ein Produkt für das Haar handelt, das unter den Haarwaschmitteln und Produkten für das Haar ausgewählt ist, die ausgespült oder nicht ausgespült werden und vor oder nach einer Haarwäsche, Färbung, Entfärbung, Dauerwelle oder Entkräuselung aufgetragen werden.
45. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 44, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie in einem Zerstäuber, Pumpflakon oder Aerosolbehälter konfektioniert ist, um ein Spray, einen Lack oder einen Schaum zu erhalten.
46. Kosmetisches Verfahren zur Behandlung von Keratinsubstanzen und insbesondere menschlichem Haar, **dadurch gekennzeichnet, daß** es darin besteht, auf die Keratinsubstanzen eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 45 aufzutragen und gegebenenfalls mit Wasser zu spülen.

#### Claims

1. Cosmetic or dermatological composition intended for treating keratin substances, **characterized in that** it contains, in a cosmetically or dermatologically acceptable medium, at least one grafted silicone polymer comprising a polysiloxane portion and a portion consisting of a non-silicone organic chain, one of the two portions constituting the main chain of the polymer, the other being grafted onto the said main chain, and at least one combination of at least one anionic polymer and at least one cationic polymer.
2. Composition according to Claim 1, **characterized in that** the grafted silicone polymer is chosen from the group consisting of polymers having a non-silicone organic skeleton grafted with monomers containing a polysiloxane, polymers having a polysiloxane skeleton grafted with non-silicone organic monomers and mixtures thereof.
3. Composition according to Claim 1 or 2, **characterized in that** it contains at least one grafted silicone polymer containing a non-silicone organic skeleton, consisting of an organic main chain formed from organic monomers containing no silicone, on which is grafted, inside the said chain and optionally on at least one of its ends, at least one polysiloxane macromer.
4. Composition according to Claim 3, **characterized in that** the non-silicone organic monomers constituting the main chain of the grafted silicone polymer are chosen from the group consisting of monomers containing ethylenic unsaturation which are polymerizable via a radical route, monomers which are polymerizable by polycondensation and monomers which involve ring opening.
5. Composition according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** it contains at least one silicone grafted copolymer comprising:
  - a) from 0 to 98% by weight of at least one lipophilic monomer (A) of low polarity containing ethylenic unsaturation of low polarity, which is polymerizable via a radical route;
  - b) from 0 to 98% by weight of at least one polar hydrophilic monomer (B) containing ethylenic unsaturation, which is copolymerizable with the (A)-type monomer(s);
  - c) from 0.01 to 50% by weight of at least one polysiloxane macromer (C) of general formula:



where:

X denotes a vinyl group which is copolymerizable with the monomers (A) and (B);

Y denotes a divalent bonding group;

R denotes a hydrogen, a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl or alkoxy or a C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aryl;

Z denotes a monovalent polysiloxane unit having a number-average molecular weight of at least 500;

n is 0 or 1 and m is an integer ranging from 1 to 3; the percentages being calculated relative to the total weight of the monomers (A), (B) and (C).

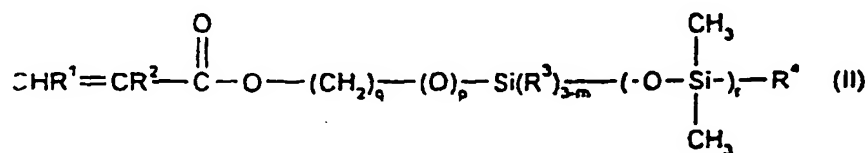
6. Composition according to Claim 5, **characterized in that** the lipophilic monomers (A) are chosen from the group consisting of acrylic or methacrylic acid esters of C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alcohols; styrene; polystyrene macromers; vinyl acetate; vinyl propionate; α-methylstyrene; tert-butylstyrene; butadiene; cyclohexadiene; ethylene; propylene; vinyltoluene; acrylic or methacrylic acid esters of 1,1-dihydroperfluoroalkanols or of homologues thereof; acrylic or methacrylic acid esters of ω-hydrodifluoroalkanols; acrylic or methacrylic acid esters of fluoroalkylsulphoamido alcohols; acrylic or methacrylic acid esters of fluoroalkyl alcohols; acrylic or methacrylic acid esters of fluoroether alcohols; or mixtures thereof.

7. Composition according to Claim 6, **characterized in that** the lipophilic monomers (A) are chosen from the group consisting of n-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl acrylate, tert-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, methyl methacrylate, 2-(N-methylperfluorooctanesulphonamido)ethyl acrylate and 2-(N-butylperfluorooctanesulphonamido)ethyl acrylate.

8. Composition according to any one of Claims 5 to 7, **characterized in that** the polar monomers (B) are chosen from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, N,N-dimethylacrylamide, dimethylaminoethyl methacrylate, quaternized dimethylaminoethyl methacrylate, (meth)acrylamide, N-t-butylacrylamide, maleic acid, maleic anhydride and demiesters thereof, hydroxyalkyl (meth)acrylates, diallyldimethylammonium chloride, vinylpyrrolidone, vinyl ethers, maleimides, vinylpyridine, vinylimidazole, heterocyclic vinyl polar compounds, styrene sulphate, allyl alcohol, vinyl alcohol and vinyl caprolactam, or mixtures thereof.

9. Composition according to Claim 8, **characterized in that** the polar monomers (B) are chosen from the group consisting of acrylic acid, N,N-dimethylacrylamide, dimethylaminoethyl methacrylate, quaternized dimethylaminoethyl methacrylate and vinylpyrrolidone, and mixtures thereof.

10. Composition according to any one of Claims 5 to 9, **characterized in that** the polysiloxane macromer (C) corresponds to the general formula (II) below:



in which:

R<sup>1</sup> is hydrogen or -COOH;

R<sup>2</sup> is hydrogen, methyl or -CH<sub>2</sub>COOH;

R<sup>3</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, alkoxy, or alkylamino, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aryl or hydroxyl;

R<sup>4</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, alkoxy or alkylamino, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aryl or hydroxyl;

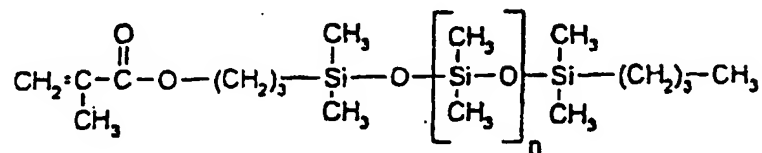
q is an integer from 2 to 6;

p is 0 or 1;

r is an integer from 5 to 700;

m is an integer from 1 to 3.

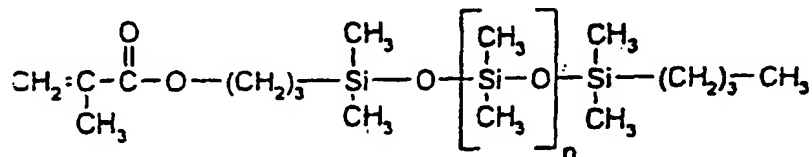
11. Composition according to any one of Claims 5 to 10, **characterized in that** the polysiloxane macromer (C) corresponds to the following general formula:



with n being an integer ranging from 5 to 700.

12. Composition according to any one of Claims 1 to 11, **characterized in that** it contains at least one copolymer which can be obtained by radical polymerization starting with a monomer mixture consisting of:

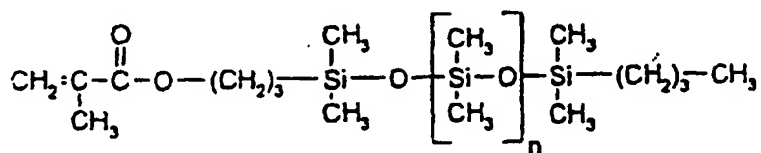
- a) 60% by weight of tert-butyl acrylate;
- b) 20% by weight of acrylic acid;
- c) 20% by weight of silicone macromer of formula:



with n being an integer ranging from 5 to 700; the weight percentages being calculated relative to the total weight of the monomers.

13. Composition according to any one of Claims 1 to 11, **characterized in that** it contains at least one copolymer which can be obtained by radical polymerization starting with a monomer mixture consisting of:

- a) 80% by weight of tert-butyl acrylate;
- b) 20% by weight of silicone macromer of formula:



with n being an integer ranging from 5 to 700; the weight percentages being calculated relative to the total weight of the monomers.

14. Composition according to any one of Claims 5 to 13, **characterized in that** the polymer containing a non-silicone organic skeleton grafted with monomers containing a polysiloxane has a number-average molecular weight ranging from 10 000 to 2 000 000 and a glass transition temperature T<sub>g</sub> or a crystalline melting point T<sub>m</sub> of at least -20°C.

15. Composition according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** it contains at least one polymer containing a non-silicone organic skeleton grafted with monomers containing a polysiloxane, which polymer can be obtained by reactive extrusion of a polysiloxane macromer having a terminal reactive function, with a polyolefin-type polymer containing reactive groups which can react with the reactive terminal function of the polysiloxane macromer in order to form a covalent bond allowing grafting of the silicone to the main chain of the polyolefin.

16. Composition according to Claim 15, **characterized in that** the reactive polyolefin is chosen from the group consisting of polyethylenes or polymers of ethylene-derived monomers containing reactive functions which can react with the terminal function of the polysiloxane macromer.

17. Composition according to Claim 15 or 16, **characterized in that** the reactive polyolefin is chosen from the group consisting of copolymers of ethylene or of ethylene derivatives and of monomers chosen from those containing a carboxylic function; those containing an acid anhydride function; those containing an acid chloride function; those containing an ester function; those containing an isocyanate function.

18. Composition according to any one of Claims 15 to 17, **characterized in that** the polysiloxane macromer is a polysiloxane containing a functionalized group, at the end of the polysiloxane chain or close to the end of the said chain, chosen from the group consisting of alcohols, thiols, epoxy groups and primary and secondary amines.

19. Composition according to any one of Claims 15 to 18, **characterized in that** the polysiloxane macromer is a polysiloxane corresponding to the general formula (III):



in which T is chosen from the group consisting of NH<sub>2</sub>, NHR', an epoxy, OH, or SH function; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and R', independently denote a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, phenyl, benzyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> alkylphenyl or hydrogen; s is a number from 2 to 100; t is a number from 0 to 1 000 and y is a number from 1 to 3.

20. Composition according to Claim 1 or 2, **characterized in that** it contains at least one grafted silicone polymer containing a polysiloxane skeleton grafted with non-silicone organic monomers, comprising a polysiloxane main chain on which is grafted, inside the said chain as well as, optionally, on at least one of its ends, at least one organic group containing no silicone.

21. Composition according to Claim 20, **characterized in that** the polymer containing a polysiloxane skeleton grafted with non-silicone organic monomers can be obtained by radical copolymerization between, on the one hand, at least one non-silicone anionic organic monomer having ethylenic unsaturation and/or a non-silicone hydrophobic organic monomer having ethylenic unsaturation, and, on the other hand, a polysiloxane having in its chain at least one, and preferably several, functional groups capable of reacting with the said ethylenic unsaturations of the said non-silicone monomers.

22. Composition according to Claim 21, **characterized in that** the anionic organic monomer containing ethylenic unsaturation is chosen, alone or in the form of a monomer mixture, from linear or branched, unsaturated carboxylic acids.

23. Composition according to Claim 22, **characterized in that** the anionic organic monomer containing ethylenic unsaturation is chosen, alone or in the form of a monomer mixture, from acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, maleic anhydride, itaconic acid, fumaric acid and crotonic acid or alkali-metal, alkaline-earth metal or ammonium salts thereof or mixtures thereof.

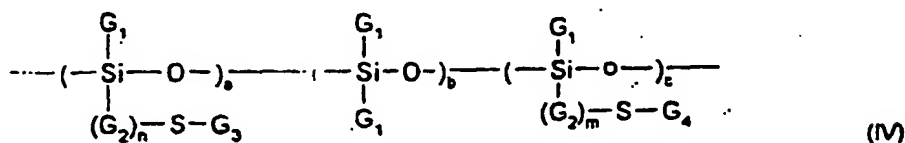
24. Composition according to Claim 21, **characterized in that** the hydrophobic organic monomer containing ethylenic unsaturation is chosen, alone or as a monomer mixture, from acrylic acid esters of alkanol and/or methacrylic acid esters of alkanol, the alkanol preferably being C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

25. Composition according to Claim 24, **characterized in that** the hydrophobic organic monomer containing ethylenic unsaturation is chosen, alone or as a monomer mixture, from the group consisting of isooctyl (meth)acrylate, isononyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate, isopentyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, methyl (meth)acrylate, tert-butyl (meth)acrylate, tridecyl (meth)acrylate and stearyl (meth)acrylate.

26. Composition according to any one of Claims 20 to 25, **characterized in that** the grafted silicone polymer comprises, on the main silicone chain, at least one organic group of anionic nature obtained by the radical (homo)polymerization of at least one anionic monomer of unsaturated carboxylic acid type, which is partially or totally neutralized

in the form of a salt.

27. Composition according to any one of Claims 20 to 26, **characterized in that** the grafted silicon polymer is chosen from silicone polymers containing in their structure the unit of formula (IV) below:



in which the radicals  $\text{G}_1$ , which may be identical or different, represent hydrogen or a  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  alkyl radical or alternatively a phenyl radical; the radicals  $\text{G}_2$ , which may be identical or different, represent a  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  alkylene group;  $\text{G}_3$  represents a polymer residue resulting from the (homo)polymerization of at least one anionic monomer containing ethylenic unsaturation;  $\text{G}_4$  represents a polymer residue resulting from the (homo)polymerization of at least one hydrophobic monomer containing ethylenic unsaturation;  $m$  and  $n$  are equal to 0 or 1;  $a$  is an integer ranging from 0 to 50;  $b$  is an integer which may be between 10 and 350;  $c$  is an integer ranging from 0 to 50; with the proviso that one of the parameters  $a$  and  $c$  is other than 0.

28. Composition according to Claim 27, **characterized in that** the unit of formula (IV) has at least one of the following characteristics:

- the radicals  $\text{G}_1$  denote a  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  alkyl radical;
- $n$  is non-zero and the radicals  $\text{G}_2$  represent a divalent  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  radical;
- $\text{G}_3$  represents a polymeric radical resulting from the (homo)polymerization of at least one monomer of the carboxylic acid type containing ethylenic unsaturation;
- $\text{G}_4$  represents a polymeric radical resulting from the (homo)polymerization of at least one monomer of the  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  alkyl (meth)acrylate type.

29. Composition according to Claim 27 or 28, **characterized in that** the unit of formula (IV) simultaneously has the following characteristics:

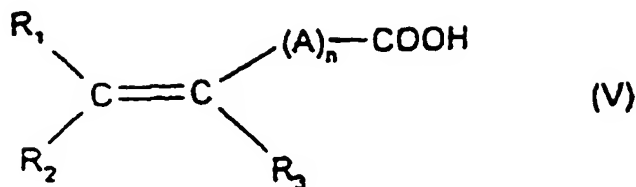
- the radicals  $\text{G}_1$  denote a methyl radical;
- $n$  is non-zero and the radicals  $\text{G}_2$  represent a propylene radical;
- $\text{G}_3$  represents a polymeric radical resulting from the (homo)polymerization of at least one acrylic acid and/or methacrylic acid;
- $\text{G}_4$  represents a polymeric radical resulting from the (homo)polymerization of at least one monomer of the isobutyl or methyl (meth)acrylate type.

30. Composition according to any one of Claims 20 to 29, **characterized in that** the number-average molecular mass of the polymer containing a polysiloxane skeleton grafted with non-silicone organic monomers ranges approximately from 10 000 to 1 000 000 and even more preferably approximately from 10 000 to 100 000.

31. Composition according to any one of Claims 1 to 30, **characterized in that** the grafted silicone polymer(s) is (are) used in an amount ranging from 0.01 to 20% by weight relative to the total weight of the composition, preferably from 0.1 to 15% by weight and more particularly from 0.5 to 10% by weight.

32. Composition according to one of the preceding claims, **characterized in that** the anionic polymer is chosen from:

- polymers containing carboxylic units-derived from unsaturated mono- or dicarboxylic acid monomers of formula:



in which n is an integer from 0 to 10, A denotes a methylene group, optionally connected to the carbon atom of the unsaturated group, or to the neighbouring methylene group when n is greater than 1, via a hetero atom such as oxygen or sulphur, R<sub>1</sub> denotes a hydrogen atom or a phenyl or benzyl group, R<sub>2</sub> denotes a hydrogen atom or a lower alkyl or carboxyl group, R<sub>3</sub> denotes a hydrogen atom, a lower alkyl group or a -CH<sub>2</sub>-COOH, phenyl or benzyl group.

- polymers comprising units derived from sulphonic acid, such as vinylsulphonic, styrenesulphonic or acrylamido alkylsulphonic units.

**33. Composition according to Claim 32, characterized in that the anionic polymer is chosen from:**

A) Homo- or copolymers of acrylic acid or methacrylic acid or salts thereof, copolymers of acrylic acid and of acrylamide and salts thereof, and the sodium salts of polyhydroxycarboxylic acids.

B) Copolymers of acrylic or methacrylic acid with a monoethylenic monomer such as ethylene, styrene, vinyl esters, acrylic or methacrylic acid esters, optionally grafted onto a polyalkylene glycol such as polyethylene glycol and optionally crosslinked; copolymers of this type containing in their chain an optionally N-alkylated and/or hydroxyalkylated acrylamide unit, copolymers of acrylic acid and of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl methacrylate and terpolymers of vinylpyrrolidone, of acrylic acid and of C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl methacrylate.

C) Copolymers derived from crotonic acid such as those containing vinyl acetate or propionate units in their chain and optionally other monomers such as allylic esters or methallylic esters, vinyl ether or vinyl ester of a linear or branched saturated carboxylic acid with a long hydrocarbon chain such as those containing at least 5 carbon atoms, it being possible for these polymers optionally to be grafted and crosslinked.

D) Polymers derived from maleic, fumaric or itaconic acids or anhydrides with vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, phenylvinyl derivatives or acrylic acid and its esters; copolymers of maleic, citraconic or itaconic anhydride and of an allylic or methallylic ester optionally containing an acrylamide or methacrylamide group, an α-olefin, acrylic or methacrylic esters, acrylic or methacrylic acid or vinylpyrrolidone in their chain; the anhydride functions are monoesterified or monoamidated.

E) Polyacrylamides containing carboxylate groups.

**34. Composition according to Claim 33, characterized in that the anionic polymer is chosen from:**

- acrylic acid copolymers such as the acrylic acid/ethyl acrylate/N-tert-butylacrylamide terpolymer;
- copolymers derived from crotonic acid, such as vinyl acetate/vinyl tert-butylbenzoate/crotonic acid terpolymers and crotonic acid/vinyl acetate/vinyl neodecanoate terpolymers;
- polymers derived from maleic, fumaric or itaconic acid or anhydride with vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, phenylvinyl derivatives, acrylic acid and its esters, such as methyl vinyl ether/monoesterified maleic anhydride copolymers;
- copolymers of methacrylic acid and of methyl methacrylate;
- the copolymer of methacrylic acid and of ethyl acrylate;
- the vinylpyrrolidone/acrylic acid/lauryl methacrylate terpolymer;
- the vinyl acetate/crotonic acid copolymer;
- the vinyl acetate/crotonic acid/polyethylene glycol terpolymer.

**35. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the cationic polymer is chosen from quaternary cellulose ether derivatives, copolymers of cellulose with a watersoluble quaternary ammonium monomer, cyclopolymers, cationic polysaccharides, cationic silicone polymers, quaternized or non-quaternized vinylpyrrolidone/dialkylaminoalkyl acrylate or methacrylate copolymers, quaternary polymers of vinylpyrrolidone and of vinylimidazole, and mixtures thereof.**

**36. Composition according to any one of Claims 1 to 35, characterized in that the anionic polymer and the cationic**

polymer are used in an amount ranging from 0.01 to 20% by weight relative to the total weight of the composition, preferably from 0.05 to 15% by weight and even more preferably from 0.1% to 10% by weight.

- 5 37. Composition according to any one of Claims 1 to 36, **characterized in that** it also contains at least one additive chosen from the group consisting of thickeners, fatty acid esters, fatty acid esters of glycerol, silicones, surfactants, fragrances, preserving agents, sunscreens, proteins, vitamins, polymers, plant, animal, mineral or synthetic oils or any other additive conventionally used in the cosmetic field.
- 10 38. Composition according to any one of Claims 1 to 37, **characterized in that** the cosmetically or dermatologically acceptable medium consists of water or a mixture of water and at least one cosmetically acceptable solvent.
39. Composition according to Claim 38, **characterized in that** the cosmetically acceptable solvents are chosen from the group consisting of monoalcohols, polyalcohols, glycol ethers and fatty acid esters, and mixtures thereof.
- 15 40. Composition according to any one of Claims 1 to 39, **characterized in that** the grafted silicone polymer is dissolved in the cosmetically or dermatologically acceptable medium or used in the form of an aqueous dispersion of particles.
41. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the keratin substance is hair.
- 20 42. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** it is in the form of a gel, a milk, a cream, a relatively thickened lotion or a foam.
43. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** it is a hairstyling product.
- 25 44. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** it is a hair product chosen from the group consisting of shampoos, rinse-out or leave-in hair products, to be applied before or after shampooing, dyeing, bleaching, permanent-waving or straightening the hair.
- 30 45. Composition according to any one of Claims 1 to 44, **characterized in that** it is packaged in the form of a vaporizer or a pump-dispenser bottle or alternatively in an aerosol container in order to obtain a spray, a lacquer or a foam.
- 35 46. Process for treating keratin substances, in particular the hair, **characterized in that** it consists in applying a composition as defined according to any one of Claims 1 to 45 to the said substances and then optionally in rinsing with water.